

Kunststoff Handbuch

Neuausgabe herausgegeben
von Prof. Dr. Gerhard W. Becker
und Prof. Dr. Dietrich Braun

Geplant sind folgende Bände:

- 1 Grundlagen
Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe
- 2 Polyvinylchlorid
- 3 Polyolefine
- 4 Styrolpolymere
- 5 Polymethacrylate
- 6 Polyamide
- 7 Polyurethane
- 8 Technische Kunststoffe
- 9 Duroplaste



Polyurethane

Kunststoff Handbuch

7

Herausgegeben von Dr. Günter Oertel

2., völlig neu bearbeitete Auflage.
Mit 544 Bildern und 121 Tabellen

L. Abele, Dr. A. Awater, H. Boden, Dr. F.-K. Brochhausen, Dr. M. Dahm,
Dr. D. Dietrich, Dr. W. Dietrich, Prof. Dr. W. Diller, Dr. M. Dollhausen,
Dr. F. Ehrhard, Dr. H.-A. Freitag, G. Gabrysch, Dr. H. Gall, Dr. W. Goyert,
Prof. Dr. E. Grigat, Dr. W. Hahn, Dr. G. Hauptmann, Dr. H. Hesse,
Dr. R. Hirtz, J. Hoffmann, H.-G. Hoppe, Dr. W. Kalbert, Dr. H. Kleinmann,
Dr. U. Kuipff, Dr. H. J. Koch, Dr. K.-J. Kraft, B. Krüger, Dr. R. Kubens,
Dr. G. Loew, Dr. E. Meiser, Dr. G. Menzies, Dr. F. Müller, H. Ostrowski,
F. Prager, Dr. K. Recker, Dr. M. Roegner, Dr. H. M. Rottemel,
Dr. H.-D. Rupprecht, H.-J. Sachs, Dr. H. Schäfer, Dr. K. Schauer,
Dr. H.-G. Schneider, K. Schulte, Dr. K. Seel, Dr. H. Thomas, Dr. H. Toepfer,
Dr. H. Träubel, Dr. K. Uhlir, Dr. J. Vogel, Dr. R. Volland, U. Walper,
Dr. Ch. Weber, Dr. W. Welber, H. Wiczorek, Dr. H. Wirtz,
Dr. K.-H. Wolf, Dr. R. Zöllner



Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

83 A 835
Bd 7

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek Kunststoff-Handbuch / hrsg. von G. W. Becker u. Dietrich Braun. — München; Wien: Hanser Frühver. Ausg. hrsg. von Richard Vieweg NE: Becker, Gerhard W. [Hrsg.]; Vieweg, Richard [Hrsg.] 7. — Polyurethane
Polyurethane / hrsg. von Günter Oertel. Die Autoren: L. Abde.... — Neuausg., 2., völlig neu bearb. Aufl. — München; Wien: Hanser, 1983. (Kunststoff-Handbuch: 7) ISBN 3-446-13614-2 NE: Oertel, Günter [Hrsg.]; Abde, Lothar [Mitverf.]

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.
Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der Vervielfältigung des Buches oder Teilen
daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlags in
irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), auch nicht für Zwecke der
Unterrichtsgestaltung — mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 URG ausdrücklich genannten Sonder-
fälle — reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder
verbreitet werden.

© 1983 Carl Hanser Verlag München Wien
Satz und Druck: Erich Spandl, Nürnberg
Bindung: Conzella Verlagbuchbinderei, München
Umschlaggestaltung: Kasselow + Partner, München
Printed in Germany

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
CLAUSTHAL

Vorwort

Der vorliegende Band 7 „Polyurethane“ des neuen Kunststoff-Handbuchs stellt keineswegs nur
eine überarbeitete Fassung des früheren Bandes VII der ersten Ausgabe des Kunststoff-
Handbuchs dar. Vielmehr wurde eine völlige Neulassung erarbeitet. Dies verdeutlichen, welche
stürmische Entwicklung die Polyurethane in den mehr als 45 Jahren seit der grundlegenden
Erfindung von Professor Dr. Otto Bayer genommen haben.
Dem Chemiker und Ingenieur stehen heute auf diesem Gebiet der Hochpolymer-Chemie ein
besonders umfangreicher Baukasten sowie die Baupläne zur Herstellung von Polyurethanen im
Polyadditionsverfahren zur Verfügung. In 45 Jahren Polyurethan-Chemie wurden zahlreiche
Polyisocyanate technisch entwickelt, von denen die großen Produkte Toluylendiisocyanat
(TDI) und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (MDI) eine besondere Stellung einnehmen. Mit
diesen und einer Fülle von Polyester- und Polyetherpolyolen, deren Eigenschaftsbild durch die
verschiedenen Starter und die unterschiedlichsten Kombinationen und Sequenzen von
Alkylenoxiden bestimmt wird, kann der Polyurethan-Chemiker gezielt Thermoplaste,
Elastomere, Thermoelelastomere und Duroplaste zusammensetzen. Dabei helfen ihm Erkennt-
nisse über die Zusammenhänge zwischen der morphologischen Struktur und den physikalisch-
technologischen Eigenschaften. Vor allem die Fortschritte der Polymer-Physik und der
Polymer-Analytik haben hierzu einen wesentlichen Beitrag geleistet.
Die Gliederung des Bandes weicht von der anderer Bände des Kunststoff-Handbuchs ab, weil
bei der Herstellung von Fertigteilen aus Polyurethanen oder Polyurethan-Schaumstoffen das
hochpolymere Material beim Verarbeiten selbst aus den Rohstoffen im Polyadditionsverfahren
gewonnen wird. Daher wird der Chemie der Polyurethan-Rohstoffe, den Verarbeitungsverfahren
und den Maschinen in diesem Band besondere Aufmerksamkeit gewidmet.
Die in den Kapiteln über Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsgebiete aufgeführten
Kennwerte und Kennfunktionen sind mehr als bei anderen Polymeren, die nur umgeformt
werden, von chemischen und verfahrenstechnischen Parametern abhängig und können daher
nur orientierenden Charakter haben. Sie sollen dem Leser die Einordnung der jeweiligen
Produktgruppe in das Spektrum der Chemiewerkstoffe ermöglichen.
Den Autoren dieses Bandes danken wir sehr herzlich für ihre Mühe. Unser besonderer Dank gilt
Frau Petra Böckly sowie den Herren Dres. Brodhagen, Hahn, Kothornel, Schauer und Uhlig,
die für die Abstimmung der einzelnen Kapitel und die Erarbeitung der Endfassung sorgten.

Im Juli 1983

Die Herausgeber

langkettige Polyole weiche Polyurethane. Ihr Einsatz liegt daher vorwiegend auf dem Weichschaum- und Elastomergebiet. Kurzketten- und stark verzweigte Produkte bewirken beim Polyurethan-Aufbau die gebaute Ausbildung von Urethan- und Vernetzungsstrukturen, so daß sie bei der Herstellung von starren Produkten (z. B. Harzschaum) bevorzugt werden.

Polyether eines speziellen Typs sind die *Polyethermethylenpolyether*, die durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran zugänglich sind. Sie wurden schon frühzeitig in die Polyurethanechemie eingeführt und haben Bedeutung auf dem Elastomergebiet erlangt.

Polythioether, die z. B. durch Kondensation von Thiodiglykol hergestellt werden, haben auf dem Erweitert sei, daß auch gemischte *Polyether-Ester* (oder *Polyester-Ether*) nach gezielten

Aufbaumethoden hergestellt wurden – z. B. durch Alkylierung von Carbonsäuren oder durch molekülverknüpfende Kondensation von OH-terminierten Polymeren [51].

Eine wichtige Neuentwicklung, die sich in den 1970er Jahren durchsetzen konnte, sind die *füllstoffhaltigen Polyole*. Diese Produkte enthalten feinverteilte Feststoffpartikel in Form einer dispergierten Phase in einem Grundpolyol. Der Einsatz solcher Polyole in Polyurethan-Rezepturen bringt Eigenschaftsverbesserungen, die mit herkömmlichen Polyethern nicht möglich sind. Auf dem Weichschaumsektor wird z. B. eine wesentliche Erhöhung der Stauchhärte erreicht. Die benutzten Füllstoffe können anorganischer Natur sein (z. B. Kreide, Kaolin) [52], wobei jedoch die Herstellung stabiler Suspensionen schwierig ist. Bevorzugt wird daher auf organische Materialien zurückgegriffen.

Zwei Stoffklassen haben sich in der Praxis besonders bewährt und inzwischen schon einen beachtlichen und noch weiter steigenden Marktanteil gewonnen: *Polymer-Polyole* [53, 54] und *Polyharzstoff-Dispersionen* in Polyethern, die sogenannten *PHD-Polyole* [55].

Weitere Aufbauprinzipien für Dispersionspolyole sind auf Basis von Polymethylen-Polyharzstoffen oder -melaminen bekannt geworden [56].

2.2.3 Diamine

Nach den Polyolen spielen Polyamine eine wichtige Rolle beim Aufbau von Polyurethanen. Ihre Anwendung erfolgt in zwei Richtungen: Als *Starter* bei der Herstellung von Polyethern kommen sowohl aliphatische Amine, wie z. B. Ethylen-diamin, als auch aromatische Verbindungen, wie z. B. Diaminodiphenylmethan, in Betracht. Starter mit zwei primären Aminogruppen liefern bei der Epoxidierung tetrafunktionelle Polyole. Auch Aminalkohole finden Verwendung, wobei in Gegenwart von tertiärem Stickstoff, wie etwa bei Triethanolamin, auch eine normale OH-Alkylierung ablaufen kann. Derartige stoffschmelzbare Polyole werden aufgrund ihrer hohen Aktivität in Harzschaumrezepturen, aber auch bei feuchthärtenden Einkomponenten-lacken benutzt.

Als *Vernetzer* oder *Kettenerweiterungsmittel* sind Diamine wegen der im Vergleich zur Hydroxylfunktion erhöhten Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen gegenüber Isocyanaten besonders gut geeignet. Da diese Reaktivität sehr stark von der Konstitution abhängt, ist es notwendig, für die einzelnen Rezepturen den jeweils optimalen Aminoyp auszuwählen oder zu entwickeln.

Beim Aufbau von Polyurethan-Beschichtungsmitteln können z. B. aliphatische Diamine Verwendung finden. Die größte Bedeutung hat die Kettenverlängerungsreaktion aber bei der Herstellung von Elastomeren nach dem Gießverfahren und von harten und weichen Integral-schaumstoffen. Auf diesen Gebieten kommen vorwiegend aromatische Amine zur Anwendung, da die aliphatisch gebundene NH_2 -Gruppe hier im allgemeinen zu schnell reagiert für einen technisch beherrschbaren Verarbeitungsprozeß. Aromatische Amine, die durch Substitution oder durch sterische Hinderung gerade das richtige Aktivitätsniveau besitzen, haben sich besonders bewährt (vgl. Kap. 3.4.3).

2.2.4 Zusatzstoffe

Neben den in Abschn. 2.2.1–2.2.3 behandelten Hauptkomponenten können Polyurethane-zusätzen eine Vielzahl von weiteren Zusatzstoffen enthalten, die entweder als Hilfsmittel während des Verarbeitungsprozesses nützlich oder gar unentbehrlich sind oder von denen die Eigenschaften der Fertigprodukte in gewisser Weise bestimmt werden.

Hierher gehören u. a. Katalysatoren, Stabilisatoren, Treibmittel, Trennmittel, Flamm-schutzmittel und Verbindungen, die gegen hydrolytischen, thermischen, oxidativen oder durch Licht verursachten Abbau schützen, sowie Füllstoffe und Pigmente. Die einzelnen Zusatzstoffe und ihre Wirksamkeit werden in Kap. 3.4 ausführlich behandelt.

2.3 Herstellungsmethoden für Polyurethane

Dr. D. Dieterich

Man unterscheidet die Herstellungsmethoden nach dem Reaktionsmedium (Lösungsmittel, in Lösungsmittel, in Wasser), nach dem zeitlichen Ablauf der Reaktionsabfolge (one-shot-Verfahren, Prepolymer-Verfahren) und schließlich nach Art der Endaufarbeitung (Einkomponenten-, Zweikomponentensysteme). Häufig werden im Interesse einer raschen Polyaddition Katalysatoren zugesetzt [57].

2.3.1 Reaktionen ohne Lösungsmittel

Zur Herstellung von Weich- und Harzschaumstoffen, Gießelastomeren, thermoplastischen Polyurethanen, aber auch für Produkte, die später aus einem Lösungsmittel angewandt oder weiter verarbeitet werden, z. B. auf dem Beschichtungs- oder Klebstoffsektor, werden keine Lösungsmittel verwendet.

2.3.1.1 One-shot-Verfahren

Verfahren ohne Lösungsmittel verlaufen in der Regel sehr rasch, vor allem in Anwesenheit von Katalysatoren. Daher erfolgt die Herstellung insbesondere geschäumter Materialien im one-shot-Verfahren durch direktes Vermischen der Komponenten, unter gleichzeitigen Zusatz von Hilfs-substanzen wie Treibmitteln, Katalysatoren, Schaumstabilisatoren, Flamm-schutzmitteln. Die Reaktion ist stark exotherm und je nach Katalyse in 2 bis 30 min weitgehend abgeschlossen. Die Endeigenschaften werden jedoch häufig erst nach 24 bis 48 h erreicht. Durch Nachheizen bei ca. 100 °C läßt sich dieser Zeitraum auf wenige Stunden reduzieren.

Das Verfahren setzt vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Hydroxy-Komponenten gegenüber dem Polyisocyanat voraus. Diamine als Reaktionspartner lassen sich nur dann mitverwenden, wenn das aus dem reaktionsfähigen Diamin und dem Polyisocyanat zunächst entstehende Harzstoffisocyanat gelöst bleibt und weiterreagieren kann. Dies ist z. B. bei di- und trifunktionellen Aminen und bei wenig polaren sterisch gehinderten oder durch elektronenziehende Substituenten in der Reaktivität abgeschwächten Diaminen der Fall [58].

2.3.1.2 Prepolymer-Verfahren [59]

Im Rahmen der PUR-Chemie werden unter Prepolymeren Zwischenstufen der Isocyanat-Polyaddition verstanden. Viele PUR-Elastomere und nahezu alle Polyurethanharzstoffe

werden über NCO-Prepolymere als Zwischenstufen hergestellt. Die Methode ermöglicht die vollständige Umsetzung auch reaktionsträgiger Polyetherdirole in Abwesenheit von Katalysatoren und die gezielte Herstellung einer Segmentstruktur. Die Reaktion zwischen einem Diisocyanat und einem Diol ist eine Reaktion zweiter Ordnung und abhängig von dem Molverhältnis der Komponenten. So kann man Zwischenstufen einer bestimmten mittleren Molmasse mit gewünschten Endgruppen in statistischer Verteilung einstellen.

Die Möglichkeit, jede beliebige Zwischenstufe der Polyaddition einzustellen, ist ein ganz entscheidender Vorteil des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens gegenüber der Polyurethanisotian. Besonders Produkte mit endständigen NCO-Gruppen, sog. NCO-Prepolymere haben als Zwischenstufen beim Aufbau von Polyurethanen große praktische Bedeutung, da sie mit einer Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen eingesetzt werden können. Sie werden durch Reaktionen von Di- bzw. Polyhydroxyverbindungen mit einem molaren Überschuß an Di- bzw. Polyisocyanat erzeugt und liefern homologe Gemische, die noch einen beträchtlichen Prozentsatz des monomeren Isocyanats enthalten. Bei Einsatz von Diisocyanaten mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität (2,4-Diisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat), erhält man NCO-Prepolymere enger Molekularmassenverteilung und mit nur geringen Anteilen des Ausgangsisocyanats. In allen anderen Fällen muß, falls Monomerenfreiheit erforderlich ist, überschüssiges Diisocyanat durch Destillation (am besten durch Dünnschichtdestillation) oder Extraktion entfernt werden. Beträgt bei der Prepolymer-Herstellung das NCO/OH-Verhältnis mehr als ca. drei, so spricht man von Semi-prepolymeren, da nur ein Teil des vorhandenen Isocyanats in die Prepolymer-Bildung einbezogen wird. Viele sogenannte „modifizierte Isocyanate“ sind solche Semiprepolymere.

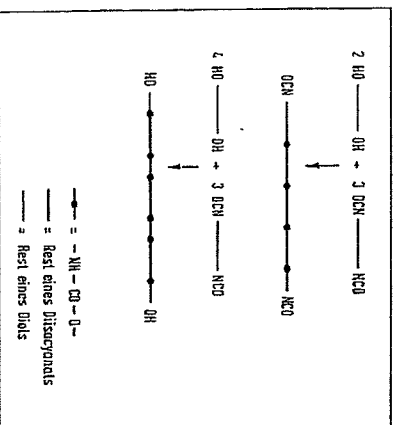


Bild 2.1. NCO-Prepolymere und OH-Prepolymere

Polyurethanharnstoffe [58]

Die Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren mit Diaminen spielt eine wichtige Rolle, da sich Polyurethan-Harnstoffe meist durch ein hochwertiges Eigenschaftsprofil und verminderte Thermoplastizität auszeichnen. Generell können reaktionsfähige, sterisch gehinderte oder durch elektronenziehende Substituenten in ihrer Nucleophilie abgeschwächte aromatische Diamine als Kettenverlängerungsmittel verwendet werden. Die Aminverlängerung hat gegenüber der

Glykolverlängerung den großen Vorteil, daß die Aushärtung rasch und ohne zusätzliches Nachheizen erfolgt, so daß kurze Herstellzyklen möglich sind. Üblicherweise beträgt das NCO/NH₂-Umsetzungsverhältnis etwa eins. Die Funktionalität aller Reaktanten sollte genau bei zwei liegen. Man erhält unter diesen Bedingungen sehr hochmolekulare, jedoch linear, unvernetzte Polyurethanharnstoffe, deren Elastomercharakter ausschließlich auf die zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen den Harnstoffsegmenten zurückzuführen ist. Ein stöchiometrischer Überschuß von NCO-Gruppen führt durch Reaktion mit bereits gebildeten Harnstoffgruppen zu Bifurk-Vernetzungsstellen und damit zur chemischen Vernetzung. Diese bewirkt die verringerte bleibende Dehnung, den niedrigeren Druckverformungsrest und die Unlöslichkeit in Dimethylformamid. Auch die Kettenverlängerung von NCO-Prepolymeren mit der Feuchtigkeit der Luft führt über Polyurethanharnstoffe zu Polyurethanbureten. Zur Herstellung von Beschichtungen wird diese Reaktion auch Lösungsmittelfrei durchgeführt.

2.3.2 Reaktionen in Lösung

Man unterscheidet drei verschiedenartige Lösungssysteme:

1. Ausreagierte Einkomponentensysteme, in denen ein hochmolekulares nicht vernetztes Polyurethan in einem relativ polaren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch vorliegt.
2. Reaktive Einkomponentensysteme (Prepolymere), die entweder freie NCO-Gruppen, oder ein wärmeaktiviertes Vernetzungssystem enthalten.
3. Reaktive Zweikomponentensysteme.

2.3.2.1 Ausreagierte Einkomponenten-Systeme

Diese Produkte trocken physikalisch. Sie enthalten ein nach einem Prepolymer-Verfahren hergestelltes hochmolekulares Polyurethan, in einem hochpolaren Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid) oder einem Lösungsmittelgemisch, welches sowohl Weich- als auch Härtesegmente solvatisiert (z. B. Methylalkohol/Dimethylformamid). Zur Endverlängerung werden aus Gründen einer raschen Reaktion wie auch der Endeigenschaften vor allem Diamine herangezogen.

Sowohl die Polyaddition in polaren organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser, enthaltendem Aceton oder Methylalkohol, in Isopropanol/Toluol oder Dimethylformamid durchgeführt wird, können praktisch beliebige Diamine, selbst die besonders reaktionsfähigen aliphatischen Typen, wie Ethylendiamin eingesetzt werden. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt die Löslichkeit, so daß mit vorzeitiger Vernetzung, Verquellung oder Ausfällung gerechnet werden muß. Cycloaliphatische Diisocyanate bzw. Diamine erhöhen die Löslichkeit. In Abwesenheit von Ketonen, z. B. in Dimethylformamid reagieren aliphatische Diamine außerordentlich schnell mit den NCO-Gruppen der Prepolymere und werden daher unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen (Kühlung, intensive Durchmischung) vorzugsweise in kontinuierlich geführten Reaktionen oder auch in Form von Suspensionen ihrer CO₂-Salze umgesetzt, um mögliche Nebenreaktionen (z. B. Bureibildung) zu vermeiden, die zu inhomogenen, verzweigten bzw. vernetzten Polymeren führen [60].

In vielen Fällen werden neben dem Kettenverlängerer (zumeist Ethylendiamin) wenige Molprozent an Co-Kettenverlängerungsmitteln, z. B. 1,2-Propyldiamin, 1,3-Diaminocyclohexan, Piperazin oder auch Wasser, mitverwendet, um durch diese Störungen des Harnstoffanbaus eine bessere Elastomerelastizität zu erzielen [60]. Die höchsten Molekulargewichte werden bei äquivalentem NCO/NH₂-Umsetzungsverhältnis zwischen NCO-Prepolymeren und Kettenverlängerer in Dimethylformamid erreicht. Überschüssige bzw. unterschüssige Kettenverlängerungsmittel erniedrigen die Lösungsviskositäten und ermög-

Sparte Polyurethane, Ressort Forschung der Bayer AG,
D-509 Leverkusen

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

D. Dieterich*

Herrn Prof. Dr. Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 6. April 1978)

ZUSAMMENFASSUNG:

Nach einer allgemeinen Diskussion der technischen Bedeutung und der Definition von Präpolymeren und ihrer Abgrenzung von Monomeren und Polymeren wird eine beispielhafte Auswahl verschiedener chemisch-präparativer Möglichkeiten des Aufbaus von Präpolymeren und ihrer Weiterreaktion zu Netzwerken durch Polykondensation, Polymerisation oder Polyaddition gegeben: Polysulfide, Silikonharze, Epoxidharze, Sulfoniumphenolate, cyclische Aminophosphazene, telechele Polydiene.

Die größte Bedeutung haben Präpolymere im Rahmen der Herstellung von Polyurethanen (PUR) nach dem Isocyanat-Polyadditionsverfahren. Dies wird an Hand einer Übersicht über neuere Bausteine für dieses Verfahren sowie den Aufbau von Hauptvalenz- und Nebenvalenz-Elastomer-Netzwerken sowie Duromeren durch ein- oder mehrstufige Präpolymer-Verfahren gezeigt. Moderne, auf Präpolymere abgestimmte Technologien ermöglichen den Polymeraufbau unter Formgebung in rationeller Weise bei geringem Druck und ohne Wärmeeinwirkung. Aktuelle Entwicklungen sind die Schubmodulerhöhung von PUR-Elastomer-Schaumstoffen durch zweiphasige Polyätherpräpolymere sowie die Verbesserung des Brandverhaltens von PUR-Hartschaumstoffen, z. B. durch Isocyanurat-Strukturen. Spezielle mehrstufige Präpolymerverfahren sind auf den Aufbau von Netzwerken im wäßrigen Zweiphasensystem abgestimmt und erlauben die Herstellung vernetzter PUR-Dispersionen. In Abhängigkeit von chemischer Struktur und Art der Mischung mit Wasser können auch Schaumstoffe, Pulver, Mikrokapseln und Poromere erhalten werden.

Das Ergebnis der Netzwerkbildung aus Präpolymer-Gemischen ist unterschiedlich und hängt von einer Reihe von Parametern ab. Emulsionen aus NCO-Präpolymeren und Wasserglas härten zu zweiphasigen Organomineral-Kunststoffen (Xerosolen) aus.

SUMMARY:

Following a general discussion on the technical importance, and the definition of prepolymers as distinct from monomers and polymers, various chemical possibilities

* Vortrag anlässlich der gemeinsamen Tagung der Fachgruppe „Makromolekulare Chemie“ der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des Fachausschusses „Physik der Hochpolymeren“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft über „Polymere Netzwerke“ in Bad Nauheim am 17. April 1978.

D. Dieterich

of preparing prepolymers are outlined as well as their reactions to networks via polycondensation, polymerisation or polyaddition: polysulfides, silicones, epoxy resins, sulphonium phenolates, cyclic aminophazenes, butadiene telechelics.

Most important are prepolymers used in preparing polyurethanes (PUR) through isocyanate-polyaddition. This will be demonstrated by means of a survey on new monomers for this procedure on the build-up of elastomers and duromers by prepolymer processes in one or more steps, leading to chemical or physical crosslinking.

By appropriate new technology it is possible to prepare polymers economically in a moulding process at low pressure without heating.

Current developments are the increasing of the shear modulus of PUR flexible foams through two-phase polyether-prepolymers as well as the improvement of flame retardation of rigid PUR foams, e.g. by isocyanurate units. There are special multi-step prepolymer processes suitable for preparing networks in aqueous two phase systems which lead to crosslinked PUR-dispersions. Depending on the chemical structure of the prepolymer and its mixing with water it is also possible to obtain foams, powders, micro capsules and poromerics. The result of preparing networks starting from prepolymer mixtures varies and depends on several parameters. Emulsions made from NCO-prepolymers and waterglass give rise to two phase organo-mineral composite polymers (xerosols).

1. Technische Bedeutung

Der auf dem Polymergebiet arbeitende Synthetiker steht mehr und mehr vor der Aufgabe, Netzwerke mit vorgegebenen Eigenschaften zu synthetisieren, beispielsweise ein Elastomeres ganz bestimmter Härte, Bruchdehnung, Glas-temperatur und Steifigkeit bei 60°C. Meist ist dieses Ziel nur durch den Aufbau eines Copolymeren aus mehreren Bausteinen zu lösen, wobei die Bausteine nicht statistisch, sondern in bestimmten Sequenzen angeordnet sein müssen.

In der Praxis läßt sich ein solches Konzept am einfachsten dadurch verwirklichen, daß man eine oder auch mehrere Sequenzen zunächst separat „präpolymerisiert“. Anschließend werden die Präpolymeren durch Additions- oder Kondensationsreaktion zum fertigen Polymeren umgesetzt. Ein derartiger zwei- oder mehrstufiger Aufbau über Präpolymere ist in seiner Vielfalt und Variationsfähigkeit fast unerschöpflich und hat fraglos noch eine große Zukunft vor sich, zumal sich auf diese Weise die verschiedensten bekannten, zu Polymeren führenden Aufbaureaktionen kombinieren lassen. Innerhalb der durch die Natur der verschiedenen Sequenzen vorgegebenen Grenzen lassen sich schon heute nach dieser Methode die vielzitierten „Kunststoffe nach Maß“ herstellen, wobei die Maßgenauigkeit oft nur eine Frage des Entwicklungsaufwandes ist.

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

Verfahrenstechnisch sind die Präpolymer-Verfahren attraktiv, weil die Unterbrechung des Polymeraufbaus auf einer niedrigviskosen Vorstufe vor allem für den Kunststoff-Verarbeiter vorteilhaft ist. Die Vorstufen sind meist flüssig, lassen sich gut handhaben und ermöglichen den Polymeraufbau unter Formgebung, mit anderen Worten, die Chemie des Aufbaus wird mehr und mehr in die Verarbeitung mit einbezogen.

2. Was sind Präpolymere?

Die Encyclopedia of Polymer Science and Technology definiert folgendermaßen¹:

A prepolymer is a partially polymerized substance, or one polymerized to a low degree of polymerization, for subsequent conversion to a high polymer.

Daraus folgt: Das Präpolymere ist ebenso wie das Monomere eine Polymer-Vorstufe; im Gegensatz zum Monomeren besteht es aber notwendigerweise aus mehreren Monomereinheiten, die im Rahmen der Präpolymer-Herstellung miteinander verknüpft worden sind, sei es durch Polykondensation, Polyaddition oder eine Teil-Polymerisation. Ein Präpolymeres hat also Oligomercharakter. Im Gegensatz zu Oligomeren schlechthin ist ein Präpolymeres aber zur Weiterreaktion zu einem Hochpolymeren befähigt, d. h. es weist stets irgendwelche Reaktivgruppen auf, die mit sich selbst oder mit anderen Präpolymeren oder mit irgendwelchen verknüpfend wirkenden Bausteinen zu Hochpolymeren ausreagieren können. Präpolymere sind stets Oligomeren-Gemische, deren mittlere Molekulargewichte etwa zwischen 300 und 10000 liegen. Grundsätzlich haben Präpolymere keinen Hochpolymer-Charakter. Ein vulkanisierbarer Natur- oder Synthesekautschuk ist kein Präpolymeres.

Präpolymere können selbstvernetzend und fremdvernetzend sein. Ihre Stabilität ist sehr unterschiedlich. Manche sind ohne Schutzmaßnahmen über Jahre stabil, andere nur bei Luft- und/oder Feuchtigkeitsausschluß lagerfähig. Extrem reaktionsfähig sind die durch ionische Polymerisation erhaltenen sogenannten „living polymers“.

Abzugrenzen sind die Präpolymeren auch von den sogenannten „Präps“ des Laborjargons, speziell in der Isocyanatchemie, wo ausgehend von hydroxyfunktionellen Polyestern oder Polyäthern durch Umsetzung mit Diisocyanaten im molaren Überschuß oder Unterschluß sogenannte NCO- oder OH-Präps hergestellt werden. Diese Präps sind streng genommen schon Folgepräpolymere.

D. Dieterich

re, denn ihre Vorstufen, die Polyester oder Polyäther, sind im strengen Wortsinn selbst schon Präpolymere. Gerade in der Isocyanatchemie werden häufig im Verlauf des Polymeraufbaus mehrere Präpolymerstufen fortschreitenden Molekulargewichts nacheinander durchlaufen.

3. Zur Historie

Im Rahmen eines kurzen historischen Rückblicks kann man wohl die Naturharze und Firnisse, z. B. Leinölfirnis und Schellack, als die ersten Präpolymeren ansprechen. Synthetische Präpolymere wurden erstmals zu Beginn dieses Jahrhunderts durch Unterbrechen der Phenol/Formaldehyd-Kondensation erhalten². Als Novolake und Resole haben sie große technische Bedeutung erlangt. Später kamen die Aminoplastharze³, die Alkydharze⁴ und die ungesättigten Polyesterharze⁵ dazu. Lange Zeit waren die Kondensationsharze die Domäne der Präpolymerchemie.

4. Vorteile

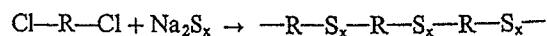
Nachstehend seien die technischen Vorteile von Präpolymeren im Vergleich zu Monomeren und Polymeren aufgeführt:

- niedrige Viskosität, gut verarbeitbar
- geringer Dampfdruck, untoxisch bzw. weniger toxisch als Monomere
- gute Löslichkeit
- gutes Lösungsvermögen
- weniger Reaktionswärme bei Aushärtung
- gute Dispergierbarkeit
- Einbau von Wirkgruppen gezielt möglich
- hydrophil/hydrophob-Einstellung.

5. Chemisch-präparative Möglichkeiten des Aufbaus von Netzwerken aus Präpolymeren (Beispielhafte Auswahl)

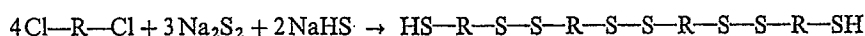
5.1 Polysulfide (Thioplaste)⁶

Die Umsetzung zwischen aliphatischen Dichloriden mit Natriumpolysulfid führt üblicherweise zu hochmolekularen kautschukartigen Thioplasten:

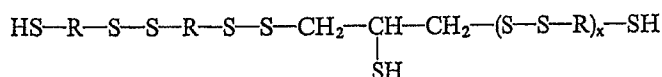


Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

Zur Herstellung oligomerer gießfähiger Präpolymerer kann man entweder die hochmolekularen Produkte reduktiv spalten, z. B. mit Natriumhydrogensulfid und Natriumthiosulfat, oder aber bei der Aufbaureaktion einen Teil des verknüpfend wirkenden Natriumpolysulfids durch den Kettenabbrecher Natriumhydrogensulfid ersetzen. Man erhält auf diese Weise Präpolymere mit Molekulargewichten von 2000 bis 4000 mit Mercaptanendgruppen, die oxidativ vernetzbar sind, z. B. durch Peroxide in Gegenwart basischer Aktivatoren:



Zur Erzielung einer Netzwerkstruktur werden gezielt geringe Mengen eines Polyhalogenids, z. B. 1.2.3-Trichlorpropan, in die Präpolymeren mit eingebaut, so daß deren Funktionalität zwischen 2 und 3 liegt:



Selbstverständlich können auch Polyepoxide oder Polyisocyanate zur Vernetzung herangezogen werden.

Auch durch Addition von endständige Mercaptogruppen aufweisenden Polysulfiden oder Polyurethanen an Polyene, z. B. einen Oligoester mit endständigen Allylgruppen, lassen sich Polysulfid-Netzwerke erhalten⁷.

Die Umsetzung von Isocyanatpräpolymeren sowohl mit Allylalkohol als auch mit einem Mercaptoalkohol führt zu Präpolymeren, die durch Bestrahlung gehärtet werden können⁸. Polysulfide zeigen nur schwache interchenare Wechselwirkung. Sie sind wenig polar und doch völlig unlöslich und sogar kaum quellbar in apolaren Medien wie Kohlenwasserstoffen.

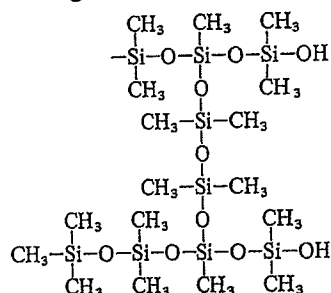
Infolge ihrer geringen Schrumpfung bei der Härtung und des ausgezeichneten Witterungsverhaltens finden sie ausgedehnte Anwendung als Fugendichtungsmassen.

5.2 Silikonharze⁹

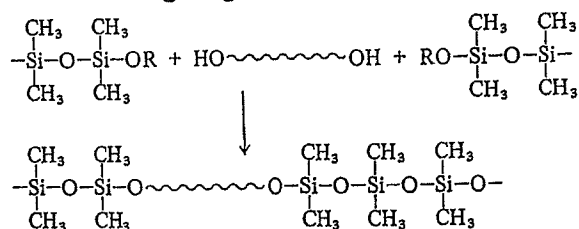
Durch Hydrolyse eines Gemisches aus Methyl-trichlorsilan (Verzweiger), Dimethyldichlorsilan (Kettenglied) und Trimethylchlorsilan (Kettenabbrecher) erhält man verzweigte Polysiloxane, welche Si—OH-Gruppen tragen. Die Molekulargewichte solcher flüssiger Harze liegen zwischen 500 und 2000.

D. Dieterich

Thermische Härtung bei 180–250°C führt unter H₂O-Abspaltung zu Netzstrukturen, die technisch als hoch- und tieftemperaturbeständige Korrosionsschutzanstriche von Bedeutung sind:



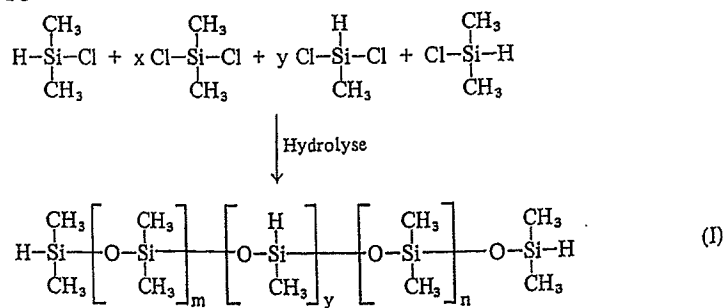
Wird die Hydrolyse der Methylchlorsilangemische in Gegenwart von Monoalkoholen durchgeführt, so werden Alkoxy-Endgruppen erhalten. Die Härtung dieser Alkoxy-funktionellen Silikonharze wird z. B. mit Polyesterpolyolen bei ca. 180°C durch Umesterung vorgenommen:



Hier bilden also zwei chemisch grundverschiedene Präpolymere gemeinsam ein Netzwerk von alternierender Sequenzstruktur.

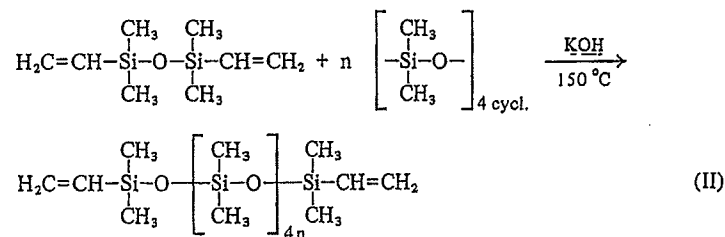
Schließlich sei ein dritter Vernetzungstyp erwähnt, der bei der Herstellung kalthärtender Silikonabformmassen (Silikonkautschuk), die sich durch extreme Maßgenauigkeit auszeichnen, eine Rolle spielt:

Durch Co-Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan mit Dimethylchlorsilan und Methylchlorosilan lassen sich Silikonpräpolymere mit end- und seitenständigen Si—H-Gruppen herstellen:

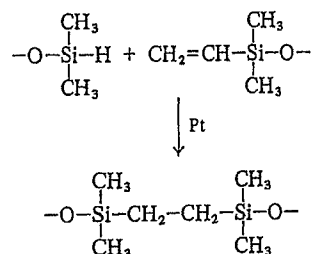


Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

Sie sind polyfunktionelle Vernetzer für lineare ($M_n \sim 30000$) Silikonpolymere mit endständigen Vinylgruppen. Diese können durch eine katalysierte (Katalysator z. B. KOH) äquilibrierende Polymerisation aus Divinyltetramethyldisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan synthetisiert werden:



Die Endgruppen von I und II polyaddieren bei Zusatz von ca. 5 ppm Platin bei Raumtemperatur:

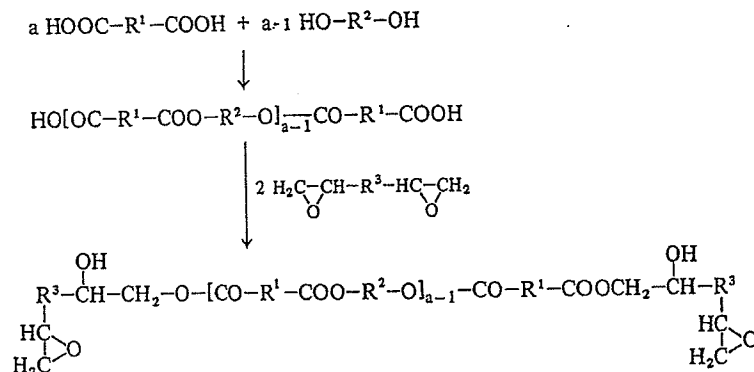


Da Polysiloxane extrem geringe zwischenmolekulare Wechselwirkungen zeigen, sind Präpolymere selbst bei einem Molgewicht von 20000 bis 30000 noch gießbar.

5.3 Epoxidharze¹⁰

Die Härtung von Polyepoxiden mit Polyaminen oder Dicarbonsäureanhydriden führt im allgemeinen ausgehend von den Monomeren in einer Polyadditionsreaktion direkt zum vernetzten Harz mit amorpher Struktur. Um diesen Harzen erhöhte Flexibilität bei tiefen Temperaturen und gleichzeitig gute Steifigkeit bei erhöhter Temperatur, z. B. bis 70°C , zu verleihen, ist es erforderlich, kristalline Segmente ausreichend hohen Schmelzpunktes einzuführen. Hierzu kann man z. B. ein Diepoxid mit einer Polyesterdicarbonsäure präpolymerisieren:

D. Dieterich

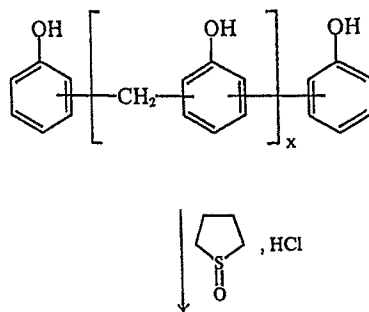


So lassen sich Polyestersegmente verschiedener Struktur und Länge in Diepoxide einbauen. Auf diese Weise 2-stufig aufgebaute Epoxidharze weisen eine 2-Phasen-Morphologie aus amorphen und kristallinen Bereichen auf.

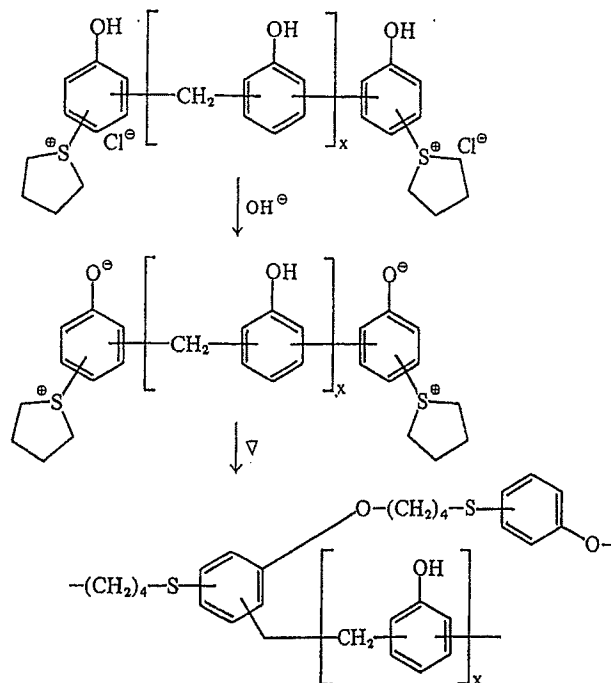
5.4 Polymerisierbare Präpolymere

Polymerisationsfähige Präpolymere erhält man beispielsweise, wenn man einen Polyester oder Polyäther, der endständige OH-Gruppen aufweist, mit z. B. Acrylsäure verestert, wodurch ein nichtflüchtiges, unter Netzwirkbildung polymerisierbares Gießharz entsteht¹¹.

Ein chemisch ganz andersartiges Beispiel aus jüngster Zeit ist die thermisch ausgelöste ionische Polymerisation von oligomeren Sulfonium-phenolaten¹². Ein aus Phenol und Formaldehyd erhaltener Novolak (Präpolymere 1) wird mit Tetramethylsulfoxid zum Hydroxyarylsulfoniumsalz umgesetzt und dieses mit einer starken Base in das polymerisationsfähige innere Salz übergeführt. Das wasserlösliche Präpolymere kann thermisch zu einem nichtionischen, wasserunlöslichen, vernetzten Polyäther-thioäther polymerisiert werden:



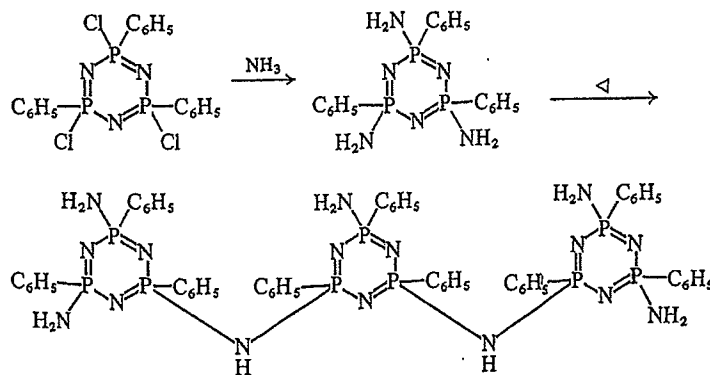
Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren



5.5 Präpolymere als Zwischenstufen einer Polykondensation

Präpolymere können auch einfach durch Abbruch einer Polykondensationsreaktion, z. B. durch Abkühlen oder p_H -Änderung, erhalten werden. Die gezielte Herstellung von Zwischenstufen der Kondensation von Formaldehyd mit Phenolen, Harnstoff oder Melamin wurde schon erwähnt.

Ein Beispiel aus neuerer Zeit sind oligomere cyclische Phosphazene¹³:



Diese noch löslichen Polykondensate lassen sich entweder thermisch unter NH_3 -Abspaltung in unlösliche und unschmelzbare Polymere hoher Temperaturbeständigkeit umwandeln. Man kann jedoch auch die NH_2 -Gruppen methylieren und die so modifizierten Produkte nach Art von Aminoplastharzen weiterkondensieren. Zusätze von Monoalkoholen erniedrigen die Vernetzungsdichte, da Methyloolgruppen anteilig unter Kettenabbruch veräthert werden.

5.6 Telechele Polydiene¹⁴

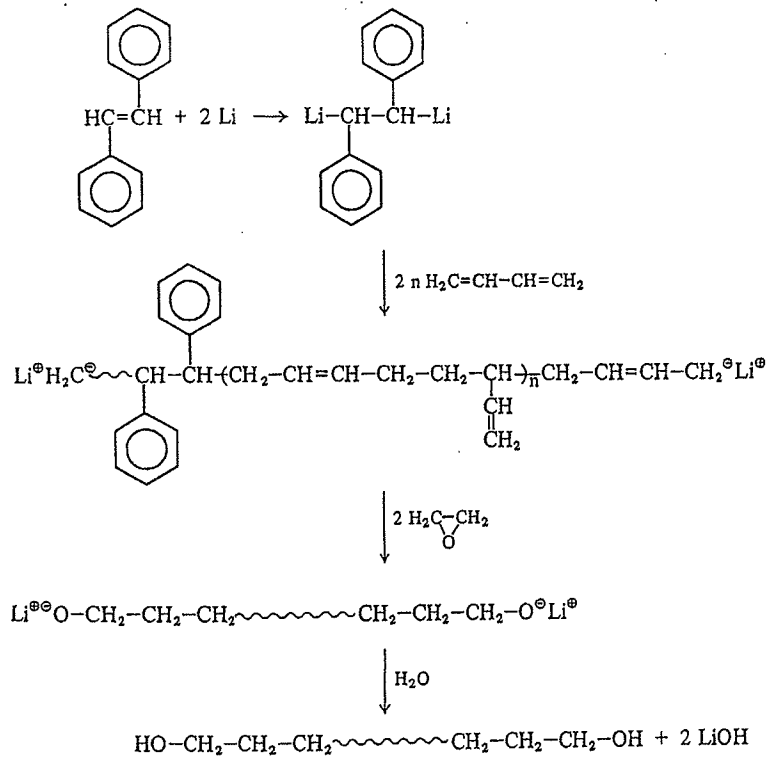
Während eine Polykondensation durch Veränderung der Randbedingungen, z. B. Abkühlung und p_{H} -Erhöhung, gesteuert und damit auf einer Präpolymerstufe unterbrochen werden kann und sowohl Polykondensation als auch Polyaddition durch Wahl geeigneter Mengenverhältnisse zwischen den Reaktanten auf einer Präpolymerstufe gewünschten Molekulargewichts und gewünschter Endgruppen gestoppt werden kann, gelingt das Festhalten flüssiger Zwischenstufen bei den üblichen Polymerisationsverfahren in der Regel nicht und durch spezielle Maßnahmen nur unter Inkaufnahme sehr breiter Molekulargewichtsverteilung und undefinierte Funktionalität. Ein Ausweg aus dieser Situation ist die Herstellung von sogenannten „living polymers“ durch ionische Polymerisation, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht durch das Verhältnis von Starter zu Monomerem regelbar ist. Durch Zusatz von Epoxiden, CO_2 bzw. Brom lassen sich gezielt OH -, —COOH - und —Br -Endgruppen einführen (Telechele). Siehe Formel Seite 89 oben.

Diese telechelen Polydiene sind flüssig, weisen Molekulargewichte zwischen etwa 1 000 und 6 000 auf und lassen sich je nach Endgruppen mit verschiedenen Substanzklassen verlängern bzw. vernetzen:

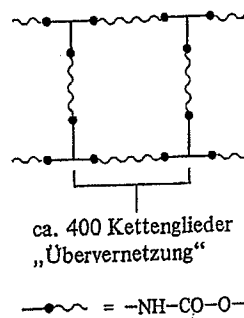
Funktionelle Gruppe	Vernetzer
—OH	Polyisocyanate, Alkoxysilane, Acetoxysilane,
—COOH	Polyepoxide,
—Br	Polyamine

Vernetzt man die Polydiene unmittelbar mit einer trifunktionellen Komponente, z. B. einem Triisocyanat, so ist das Eigenschaftsbild schlecht. Bruchdehnung und Einreißfestigkeit sind ungenügend; es liegt der typische Fall einer „Übervernetzung“ vor. Siehe Formel Seite 89 unten.

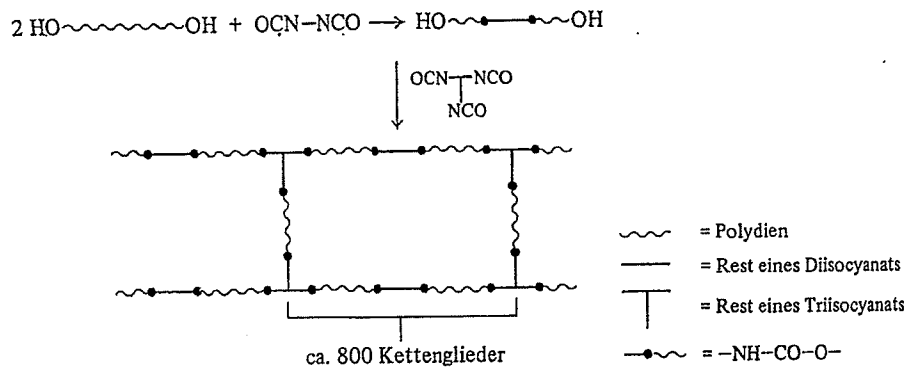
Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren



Um brauchbare Elastomereigenschaften zu erzielen, sind Netzbögen einer Länge von etwa 700–800 Kettengliedern, entsprechend einem Molekulargewicht von etwa 10000 erforderlich. Es muß also vor der Vernetzung eine Kettenverlängerung durchgeführt werden, so daß im Mittel je 2 Polydienmoleküle einen Netzbogen bilden:



D. Dieterich



5.7 Polyurethane^{15,16}

5.7.1 Allgemeines

Die Isocyanat-Polyadditionschemie nimmt fraglos im Rahmen der vorliegenden Thematik eine Sonderstellung ein:

1. Bietet sie die vielfältigsten Möglichkeiten zum Aufbau von Präpolymeren, deren Kombination und ihrer Endaushärtung zu Netzwerken,
2. haben die im Rahmen dieser Chemie hergestellten Präpolymeren die größte technische Bedeutung.

Netzwerke aus Präpolymeren* im Rahmen der Isocyanatchemie können sehr unterschiedlich aussehen: Weichelastische Schaumstoffe, hochfeste Elastomere für den technischen Bereich, Textilbeschichtungen, Lacke, Konstruktionswerkstoffe, harte Isolierschaumstoffe, wäßrige Dispersionen, Pulver, Mikrokapselfen, Poromere, wäßrige Gele.

Alle diese Produkte sind Polyurethane, und tatsächlich ist die Anwesenheit von Urethangruppen auch ihr einziges gemeinsames Merkmal. Der Prozentgehalt an Urethangruppen ist allerdings unterschiedlich. Er beträgt bei einem Weichschaumstoff nur etwa 4-6%, während er in einem Hartschaum bei 20-30% liegt. Die Urethangruppe ist also im allgemeinen nicht das überwiegende Strukturelement, auch nicht dasjenige, welches vorrangig das Eigenschaftsbild bestimmt. Vielmehr kennzeichnet die Urethangruppe ein bestimmtes Bau- und Strukturprinzip, nämlich die Polyaddition aus Präpolymeren. In diesem Sinne ist die Gruppe der Polyurethane an Umfang vergleichbar mit der Gruppe beispielsweise der Vinylpolymerisate, der sie jedoch an Vielfalt der

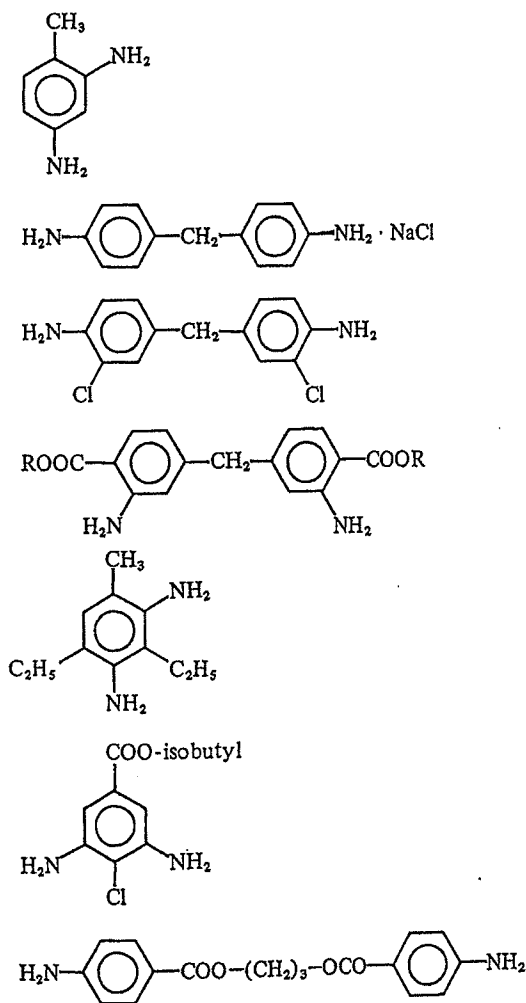
* Im Sinne der unter 2. (S. 81) erläuterten Definition.

Aufbaumöglichkeiten wie auch der möglichen Verfahrenstechniken eher überlegen sein dürfte. Ein als Polyurethan bezeichnetes Produkt kann bei genauer Betrachtung z. B. ein Copolyätheresteramidurethanharnstoff sein.

5.7.2 Die Bausteine der Isocyanat-Polyadditionschemie

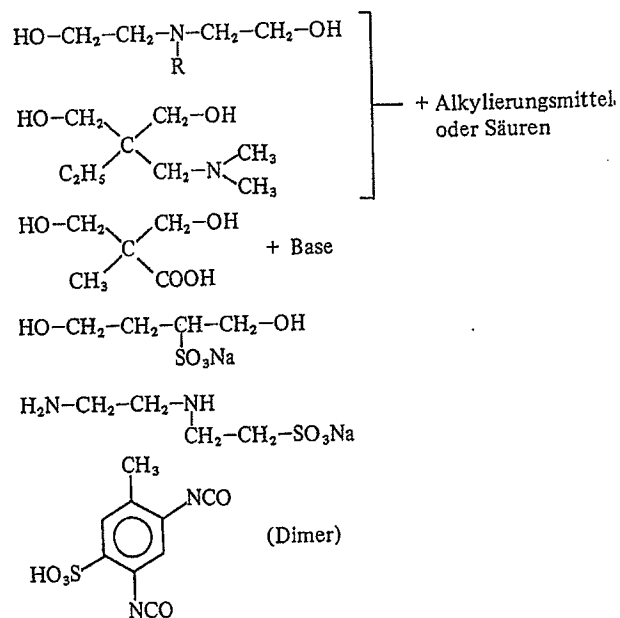
Die Isocyanatgruppe ist eine der reaktionsfähigsten Spezies der organischen Chemie. Sie reagiert nicht nur mit sich selbst, sondern mit einer Vielzahl von Reaktionspartnern¹⁷. Die üblichen Bausteine der Isocyanat-Polyadditionschemie sind bekannt¹⁵. Zusätzlich seien besonders aufgeführt:

1. Diamine, durch welche in rascher Reaktion Harnstoffgruppen eingeführt werden,

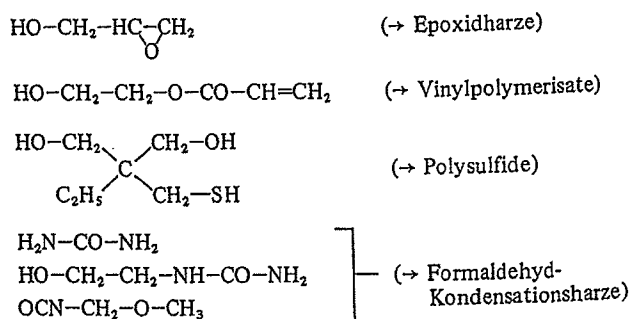


D. Dieterich

2. ionische Komponenten, die insbesondere zur Herstellung wäßriger Polyurethansysteme dienen¹⁸,



3. Verknüpfungsbausteine, welche chemische Kombinationen mit anderen Polymerklassen ermöglichen, z. B. Epoxiden, Polymerisaten, Aminoplastharzen.

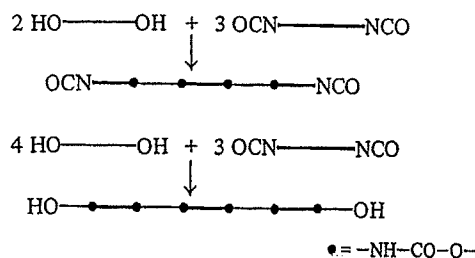


5.7.3 Isocyanatpräpolymere¹⁹

Der Reaktionsablauf zwischen einem Diisocyanat und einem Diol ist als Reaktion zweiter Ordnung abhängig von dem Molverhältnis der Komponenten.

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

ten. So erhält man Zwischenstufen gewünschten Durchschnittsmolekulargewichtes mit gewünschten Endgruppen:



Diese Möglichkeit der Herstellung von Präpolymerstufen, d. h. idealisiert, praktisch jeder beliebigen Zwischenstufe der Polyaddition, ist ein ganz entscheidender Vorteil des Diisocyanat-Polyadditionsverfahrens gegenüber der Polymerisation und ein wesentlicher Grund für die Vielfalt der möglichen Verfahrenstechniken.

Besonders Produkte mit endständigen NCO-Gruppen haben als Zwischenstufen beim Aufbau von Polyurethanen große praktische Bedeutung, da sie mit einer Vielzahl von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen ausgehärtet werden können. Umsetzung mit z. B. Phenol oder Caprolactam führt zu lagerstabilen, verkappten NCO-Präpolymeren, welche die Herstellung thermoreaktiver Einkomponentensysteme – auch in Pulverform – erlauben. Auch Polyole und β -Aminoalkohole können verkappt werden²⁰.

6. Urethan-Elastomere

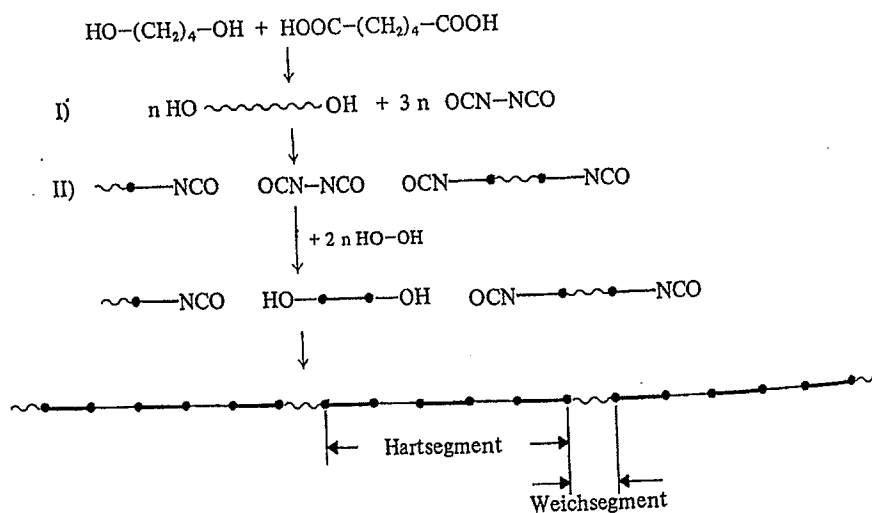
6.1 Hauptvalenz-Netzwerke

Eine zentrale Rolle kommt der Auswahl unter den Polyester- oder Polyätherdiolen bzw. -polyolen zu. Sie sind typische Präpolymere und werden in ihrer chemischen Struktur, Kettenlänge und dem Verzweigungsgrad auf das gewünschte Eigenschaftsbild des fertigen Polyurethans abgestimmt. Zum Aufbau von Elastomeren werden Polyäther oder aliphatische Polyester, welche verhältnismäßig flexible lange Ketten aufweisen, hergestellt. Ist ihre Funktionalität größer als 2, so erhält man bei der Umsetzung mit einem Diisocyanat sehr schnell ein vernetztes Produkt.

Diese Reaktion wird z. B. zur Herstellung weichelastischer Schaumstoffe²¹ genutzt, wo es wichtig ist, daß unmittelbar nach dem Aufschäumen des noch flüssigen Reaktionsgemisches der Vernetzungsvorgang im wesentlichen abgeschlossen ist.

6.2 Nebervalenz-Netzwerke¹⁵

Hochwertige Urethanelastomere, die sich insbesondere durch hohe Härte, Einreiß- und Weiterreißfestigkeit auszeichnen, werden in ganz anderer Weise hergestellt. Man geht aus von einem streng linearen Polyester-diol, also einem durch Polykondensation aufgebauten Präpolymeren aus z. B. Butandiol-(1,4) und Adipinsäure. Dieses erste Präpolymere wird mit molar überschüssigem symmetrischem Diisocyanat zu einem zweiten Präpolymeren, welches endständige NCO-Gruppen aufweist, verlängert und schließlich mit einem Diol in äquivalenter Menge zum noch verbliebenen NCO-Gehalt zum Makromolekül umgesetzt:

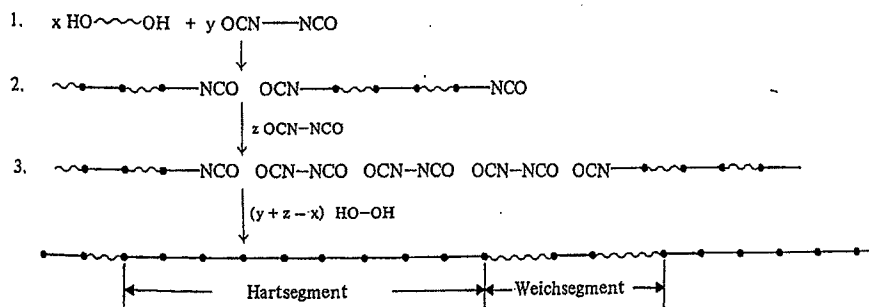


Auf diese Weise wird ein weitgehend linearer segmentierter Kettenaufbau erzielt. Die Polyestersequenzen bilden sogenannte Weichsegmente, welche gewissermaßen Träger der Elastizität sind, das Butandiol dagegen reagiert mit dem Diisocyanat zu harten Oligourethansequenzen, die hohe Polarität und einen hohen Schmelzbereich aufweisen. In der so aufgebauten Schmelze findet

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

eine Segregation von Weich- und Hartsegmenten statt, so daß ein zweiphasiges Polymeres gebildet wird. Die über H-Brücken stark assoziierten und teilkristallinen Hartsegmente bilden Vernetzungszentren nichthomöopolarer Art²². Man spricht auch von physikalischer Vernetzung. Das kooperative Zusammenwirken einer Vielzahl von je für sich schwachen H-Brücken bewirkt einerseits eine hohe Bindungsstärke dieser physikalischen Vernetzung, andererseits ermöglicht sie bei mechanischer Belastung Gleitvorgänge und Wiedereinrasten, wo eine homöopolare Bindung reißen würde²³. Dies erklärt die hohe Bruchdehnung und zusammen mit der häufig auftretenden Dehnungskristallisation der Weichsegmente auch die hohe Bruchfestigkeit sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Weiterreißen. Es leuchtet ein, daß die Güte dieser Nebenvalenz-Vernetzung entscheidend von der Länge der Hartsegmente und der Möglichkeit einer optimalen Segregation in Hart- und Weichsegmentdomänen abhängt.

Wie lassen sich nun bei konstanten Mengenverhältnissen längere Hartsegmente erzielen und damit natürlich automatisch auch längere Weichsegmente? Ein dreistufiger Präpolymer-Aufbau macht dies möglich:

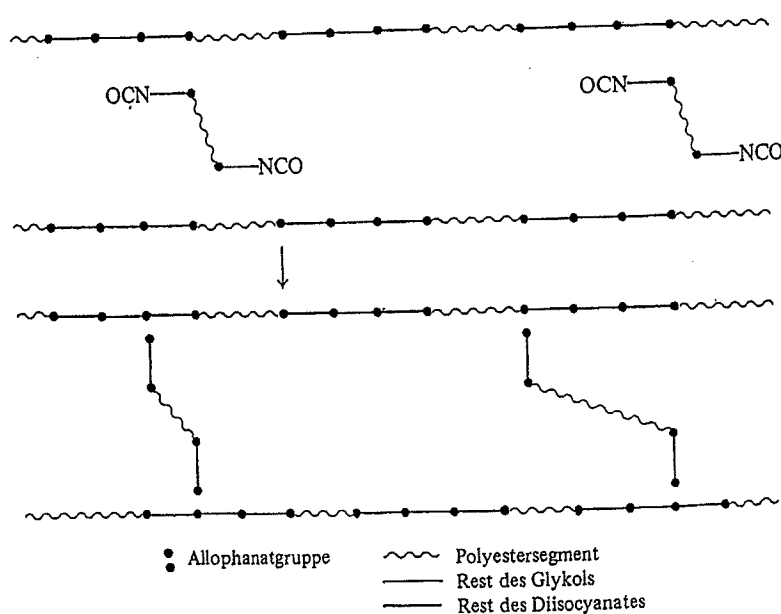


Das Polyesterdiol wird in diesem Fall in der zweiten Präpolymerstufe mit nur einem Teil des Diisocyanats zu einem Präpolymeren mit größerer Kettenlänge umgesetzt, in welchem zwei oder auch drei Estersegmente durch Diisocyanat verknüpft sind. Anschließend wird weiteres Diisocyanat und dann das Butandiol zugegeben.

Bei der Herstellung des Elastomeren im one-shot-Prozeß entstehen die verschiedenartigen Kettenstrukturen, den Gesetzen der Statistik gehorchend, nebeneinander, was die gewünschte Segregation in Hart- und Weichsegmentbereiche erschwert. Die Längenverteilung der Hart- und Weichsegmente läßt sich bei gegebener Rezeptur nach Flory berechnen. In der Praxis können allerdings beträchtliche Abweichungen auftreten, da die Reaktionskinetik auch von Verträglichkeitsfragen erheblich beeinflußt wird.

6.3 Kombination von chemischer und physikalischer Vernetzung^{15,24}

Selbstverständlich können physikalisch vernetzte Polyurethan-Elastomere zusätzlich auch chemisch vernetzt werden. Man arbeitet wieder über Präpolymerstufen, welche endständige NCO-Gruppen enthalten und gibt anschließend einen molaren Unterschub des Kettenverlängerers, z. B. 1,4-Butandiol zu:



Es bleiben dann im Rahmen der Kettenverlängerungsreaktion NCO-Präpolymereinheiten übrig, die mit gebildeten Urethangruppen reagieren und so die Ketten über Allophanateinheiten vernetzen.

Die so geschaffenen, nicht ableitfähigen Vernetzungsbereiche bewirken eine Verbesserung z. B. des Druckverformungsrests sowie eine Verbreiterung des elastomeren „Plateaus“ der Schubmodulkurve in Richtung höherer Temperaturen (vgl. ^{15a}), wobei allerdings auch Unterschiede im chemischen Aufbau eine Rolle spielen.

Die Einfriertemperatur der Elastomeren hängt vor allem von der des Weichsegments ab; sie wird jedoch durch steigende Anteile an Urethangruppen erhöht. Die chemische Vernetzung ist auf die Glas temperatur praktisch ohne Einfluß²⁶.

6.4 Verfahrenstechnik

Industriell haben nach dem one-shot-Prozeß hergestellte flexible und harte Werkstoffe aus Polyurethanen die bei weitem größte Bedeutung. Durch geeignete Auswahl der Reaktionskomponenten und darauf abgestimmte Katalyse lassen sich aus den flüssigen Präpolymeren Netzwerke innerhalb von z. B. 3–5 min aufbauen. Das RIM- (reaction injection moulding) Verfahren ermöglicht die rationelle Fertigung vieler Elastomerer und Duromerer bei geringem Druck und ohne Wärmeeinwirkung²⁵.

Nach dem RIM-Verfahren ist besonders die industrielle Herstellung von sehr großen komplizierten PUR-Formteilen technisch attraktiv und teilweise besser als im Spritzgußverfahren möglich geworden. Die bereits mit Erfolg laufende Produktion von Front- und Heckteilen von Kraftfahrzeugen nach dem RIM-Verfahren rückt auch das schon seit längerem angestrebte Ziel der Herstellung eines gegossenen PUR-Reifens zumindest technologisch in greifbare Nähe.

6.5 Trends

Wohin geht der Trend moderner Polyurethan-Elastomer-Entwicklungen? Zwei Richtungen seien erwähnt: Einmal die weitere Vervollkommnung der Technologie in Richtung Vollautomatisierung und immer kürzerer Zykluszeiten. Von der chemischen Entwicklung werden also immer schnellere Systeme verlangt; dies bedeutet die Entwicklung geeigneter Katalysatoren sowie ein Vordringen der Endaushärtung mit diprimären Aminen anstelle von Diolen.

Zum anderen gewinnt die gezielte in-situ-Herstellung von Mehrphasensystemen an Bedeutung, um optimale mechanische Eigenschaften zu erzielen. Nicht nur Hartsegmentbereiche spielen als dispergierte Hartphase eine Rolle. Neuerdings gewinnen Polyätherdiolpräpolymere an Bedeutung, welche eine in-situ hergestellte Hartphase stabil dispergiert enthalten. Chemisch kann es sich dabei um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymeres²⁷, um ein Harnstoff-Melamin-Formaldehyd-Kondensat²⁸ oder auch um einen Polyharnstoff, ein Polyurethan oder Polyhydrazodicarbonamid, hergestellt aus Toluylendiisocyanat und Hydrazin handeln²⁹.

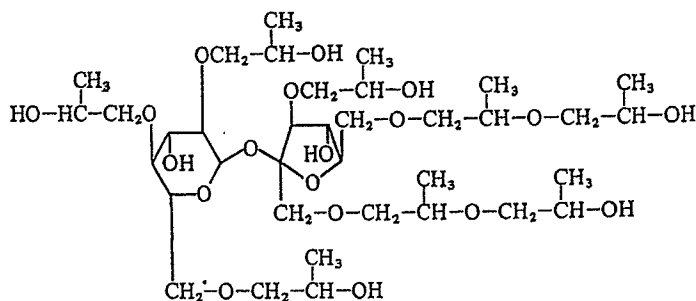
Derartige Zwei-Phasen-Polyol-Präpolymere erhöhen bei elastischen Weichschaumstoffen den Schubmodul und damit die Stauchhärte bzw. das Tragvermögen, eine wichtige Größe bei allen Polstermaterialien. Die disperse Phase hat dabei die Funktion eines aktiven Füllstoffs, wodurch de facto die Vernetzungsdichte erhöht wird³⁰.

D. Dieterich

7. Polyurethan-Duromere³¹

Zur Herstellung harter, nicht gummielastischer Polyurethane kann man grundsätzlich zwei Wege beschreiten:

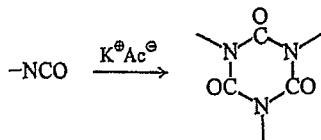
1. Man wählt ein langkettiges Polyesterdiol hinreichend hoher Glas-temperatur, z. B. ein Polyäthylenglykolphthalat. Das gebildete Netzwerk wird dann erst oberhalb der Glas-temperatur, z. B. 50°C elastisch.
2. Man verzichtet auf das langkettige lineare Diol-Präpolymere und setzt statt dessen kurzkettige 3-fach-funktionelle Polyäther, z. B. Addukte von Propylenoxid an Zucker, als Präpolymere ein:



„Zucker-Polyäther“

Auf diese Weise werden zusammen mit Polyisocyanaten starre, hochvernetzte Hartschaumstoffe erhalten.

Hartschaumstoffe sollen möglichst schwierig entflammbar sein, daher sind Polyäthersegmente wenig vorteilhaft. Die schon erwähnte Vielfalt der Iso-cyanatreaktionen ermöglicht eine Alternative. In Gegenwart von z. B. Kalium-acetat reagieren NCO-Gruppen miteinander unter Trimerisierung:



So kann man mit geringen Mengen an OH-Komponenten arbeiten und erhält ein sehr starres Gerüst hoher Netzwerkdichte.

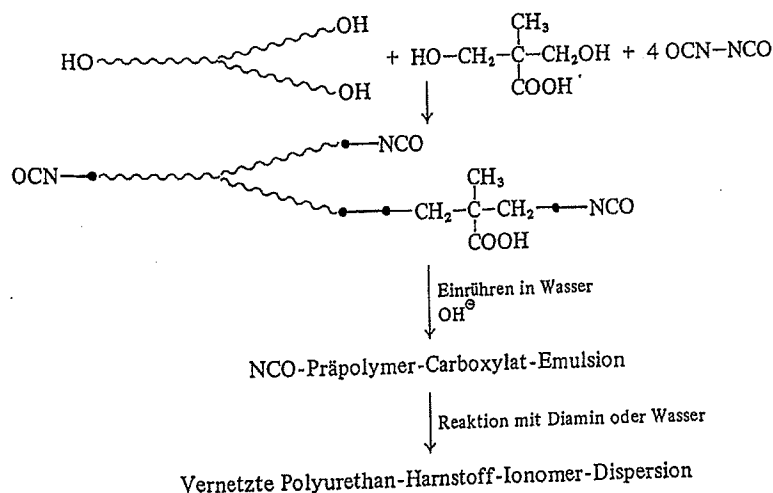
8. Zwei-Komponenten-Beschichtungen³²

Chemie und Technologie der Präpolymeren haben durch die Forderung nach umweltfreundlichen Lösungsmittelfreien Beschichtungssystemen in letzter Zeit starke Impulse erhalten.

Die Kombination hinreichend niedrigviskoser und doch langkettiger Polyole mit Polyisocyanaten hinreichend niedrigen Dampfdrucks ermöglicht nach derzeitigem Stand die Herstellung extrem lösungsmittelarmer 2-Komponentenbeschichtungssysteme, die bei Raumtemperatur auf dem Substrat auszuhärten vermögen, also auch wenig Energie benötigen.

9. Vernetzte PUR-Dispersionen³³

Eine andere Gruppe umweltfreundlicher Beschichtungssysteme, die vor allem auf flexiblen Substraten Verwendung finden, sind wäßrige Dispersionen, die gleichfalls auf der Basis von Präpolymeren hergestellt werden. So kann man beispielsweise ein Polyäthertriol mit molar überschüssigen Mengen eines Diisocyanats zum NCO-Präpolymeren umsetzen und dieses mit Hilfe von Emulgatoren oder durch die Wirkung eingebauter hydrophiler Gruppen mit Wasser zu einer Emulsion des Präpolymeren emulgieren:

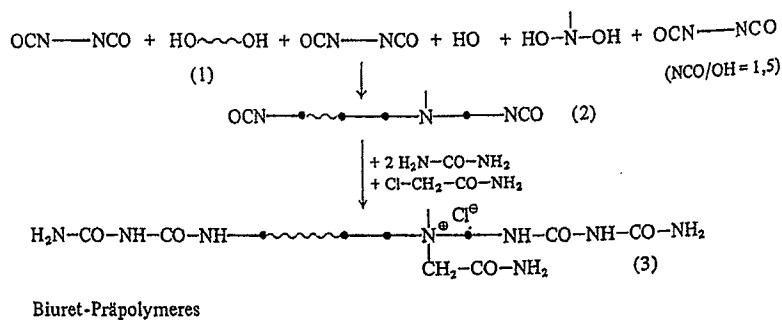


Da das Präpolymere diskrete Teilchen in der wäßrigen Phase bildet, findet die nun durch eindiffundierendes Wasser oder zugesetztes Diamin stattfindende

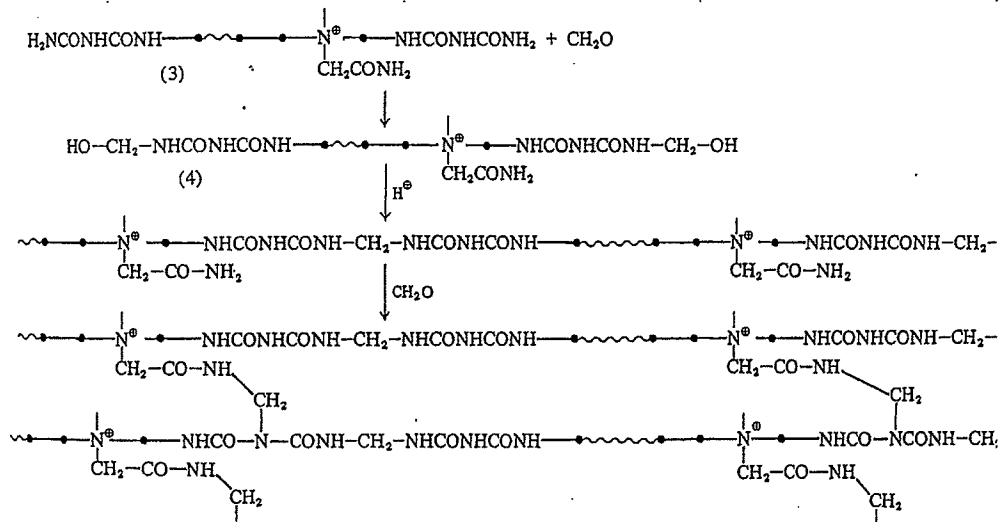
Kettenverlängerung und Vernetzung ohne Viskositäts­erhöhung der Dispersion statt. Man kann also die Weiterreaktion im wäßrigen Zweiphasensystem bis zu einer beliebigen Stufe treiben, ohne daß für die spätere Applikation Viskositätsprobleme auftreten. Es ist zweckmäßig, nicht weiter als bis zur eben beginnenden Vernetzung zu gehen, damit die dispergierten Teilchen nach dem Verdampfen des Wassers noch hinreichend plastisch sind und miteinander zu einem homogenen Film verfließen. Eine evtl. notwendige Nachvernetzung läßt sich in Anwesenheit von z. B. entweder verkappten Isocyanatgruppen oder von zugesetzten Melamin-Formaldehyd-Harzen durch Erhitzen erreichen.

Auf die Herstellung wäßriger Zweiphasensysteme speziell abgestimmt ist eine Methode zum Aufbau von Polyurethanen, bei der die Verlängerung zum Hochpolymeren durch Polykondensation im wäßrigen Zweiphasensystem vorgenommen wird. Der Aufbau verläuft über vier Präpolymerstufen³⁴:

1. Stufe: In üblicher Weise wird ein Polyester- oder Polyätherdiol aufgebaut (1);
2. Stufe: Unter Einbau eines ionischen Zentrums wird mit überschüssigem Diisocyanat ein NCO-Präpolymere hergestellt (2);
3. Stufe: Dieses wird beispielsweise mit Harnstoff in ein Präpolymere mit endständigen hydrophilen Biuretgruppen umgewandelt (3). Dieses Präpolymere ist beliebig lagerstabil und feuchtigkeitsunempfindlich. Mit Wasser bildet es ohne irgendwelche zusätzliche Maßnahmen spontan eine Dispersion.
4. Stufe: Das Präpolymere wird durch Zusatz von Formaldehyd methyliert (4); diese letzte hochreaktive Präpolymerstufe geht beim Erhitzen oder auch bei Raumtemperatur bei hinreichend niedrigem pH unter Polykondensation in das hochmolekulare Polyurethan über, das schwach vernetzt ist und noch Methylolgruppen enthält. Die Endaushärtung erfolgt nach Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Substrat.



Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren



Kettenverlängerung und Vernetzung
durch Polykondensation im wäßrigen
Zweiphasen-System

10. Die Reaktion von NCO-Präpolymeren mit Wasser

Das Ergebnis der Reaktion eines NCO-Präpolymeren mit Wasser kann sehr unterschiedlich sein, weil zu der Variabilität der chemischen Möglichkeiten nun auch noch die Vielfalt der kolloidchemischen Vorgänge kommt:

NCO-Präpolymeres	H ₂ O	Art der Mischung	Ergebnis	Produktgruppe
hydrophob	Äquivalent	Scherkraft-Mischer	Schäumen durch CO ₂	Schaumstoff (hydrophob)
hydrophob	Luft-feuchtigkeit	Diffusion in dünne Schicht	langsame Härtung	Einkomponenten-Beschichtung
wenig hydrophil	Luft-feuchtigkeit	rasche Diffusion in Schaum	langsame Härtung	Einkomponenten-Schaum ³⁵
wenig hydrophil	Überschuß	Tränken	rasche Härtung	„PUR-Stützverband“ (Gips-Ersatz) ³⁶
hydrophob	Überschuß	Emulgator/Scherkraft	Emulsion	Grobteilige PUR-Dispersion ³⁷
ionisch oder nicht-ionisch hydrophil	Überschuß	Spontan-Dispersion (evtl. mit Aceton)	Sol oder Emulsion	Feinteilige PUR-Dispersion oder Sol ¹⁵

Fortsetzung:

NCO- Präpolymere	H ₂ O	Art der Mischung	Ergebnis	Produktgruppe
Spur ionisch	Überschuß	Scherkraft oder Aceton- Verfahren	Grob- Suspension	Pulver ³⁸
hydrophob	Überschuß	Scherkraft + hydrophobe Flüssigkeit	Umhüllung	Mikrokapseln ³⁹
hydrophob	Überschuß	Scherkraft	Umkehr- Emulsion	mikroporöse Beschichtung ⁴⁰
hoch hydrophil	Überschuß	„Lösung“	Schäumen durch CO ₂	Schaumstoff (hydrophil) ⁴¹

11. Vernetzung von Präpolymer-Gemischen

Im Gegensatz zu Polymer-Mischungen sind Gemische von hinreichend niedermolekularen Präpolymeren in vielen Fällen einphasig. Bei der Vernetzung solcher Präpolymer-Gemische sind drei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Beide Präpolymere vernetzen mit demselben Vernetzungsmittel oder sie vernetzen einander gegenseitig. Es kommt dann zu einer Verknüpfung unter Ausbildung eines in der Regel einphasigen Copolymerisat-Netzwerkes. Ein Beispiel ist die Kombination hydroxyfunktionelles Oligourethan, hydroxyfunktionelles Polyacrylat, Polyisocyanat als Vernetzer.

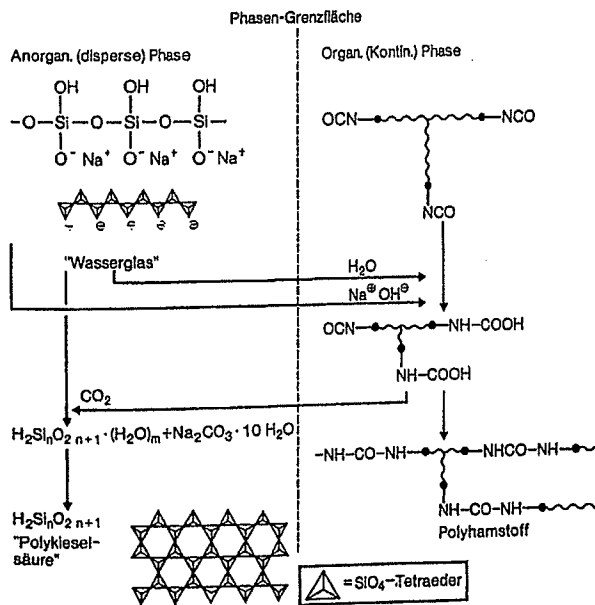
2. Die beiden Präpolymeren vernetzen je langsam für sich. Dann tritt im Verlauf des Polymer-Aufbaus Phasentrennung ein. Man erhält ein zweiphasiges Homopolymergemisch. Beispiel: Polyester-diacrylat/Melaminharz.

3. Die beiden Präpolymeren vernetzen zwar je für sich jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dann tritt nach der Ausbildung des ersten Polymer-Netzwerkes ein Zustand auf, in dem das noch vorhandene Präpolymere das erste Netzwerk wie ein Weichmacher durchdringt und vor der Phasenseparierung selbstvernetzt. Es resultiert dann eine sich gegenseitig durchdringende Doppelnetzwerkstruktur, die sogenannten „interpenetrating networks“ (IPN) oder „polymere Catenane“. Diese sind trotz Unverträglichkeit einphasig und zeichnen sich durch eine scharfe Glasstemperatur aus, die unterhalb des arithmetischen Mittels aus den Glasstemperaturen der Komponenten liegt⁴².

12. Gegenseitige Härtung eines organisch/anorganischen

Zum Abschluß sei ein wäßriges Zweiphasensystem vorgestellt, in dem beide Phasen Präpolymere enthalten, welche miteinander vollständig unverträglich sind. Die organische Phase enthält ein Isocyanatpräpolymere, die wäßrige Phase eine anorganische Polymervorstufe, nämlich Wasserglas, das man als Natriumsalz von Oligokieselsäure charakterisieren kann.

Mischt man Wasserglas mit einem vorzugsweise hydrophil modifizierten Polyisocyanat, so erhält man zunächst eine mehr oder weniger feindisperse Primär-Emulsion vom W/O-Typ, die innerhalb von ca. 10–120 s zu einem harten, jedoch bemerkenswert elastischen Zweiphasenkunststoff aushärtet. Der Härtungsmechanismus sei in stark vereinfachter Form schematisch skizziert, wobei die Vorgänge in der anorganisch-wäßrigen Phase links, die in der kontinuierlichen organischen Phase rechts dargestellt sind. Die gestrichelte Linie stellt die Phasengrenzfläche der Emulsion dar, die bei 1 g Substanzmischung beispielsweise etwa 3 μm beträgt:



Aus der anorganischen Phase diffundiert Wasser zusammen mit $\text{Na}^{(+)}$ und $\text{OH}^{(-)}$ -Ionen (Katalysator für die NCO-Reaktion) in die Isocyanat-Phase. Das NCO-Präpolymere reagiert mit Wasser rasch in bekannter Weise über die Carbaminsäure zum hochmolekularen Polyharnstoff. Dabei wird CO_2

frei, welches in die anorganische Phase diffundiert und dort Polykieselsäurehydrat als Gel freisetzt, welches unter Wasserverlust in Richtung eines Siliziumdioxid-Netzwerks weiterkondensiert.

Obwohl also die beiden den 2-Phasenkunststoff aufbauenden Komponenten nicht direkt miteinander reagieren, kommt es doch zu einer zwangsläufig synchronen gegenseitigen Aushärtung der beiden Phasen, deren Geschwindigkeit durch die Isocyanat-Wasser-Reaktion bestimmt wird.

So ermöglicht die Präpolymer-Chemie die Herstellung makroskopisch völlig homogener anorganisch-organischer Kunststoffe, die als Xerosole anzusprechen sind. Gerade auf dem Gebiet der Mehrphasenkunststoffe mit ihren vielfältigen Möglichkeiten haben Netzwerke aus Präpolymeren sicher noch eine interessante Zukunft.

- ¹ Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience Publ. New York, 1969, Vol. 11, S. 565
- ² L. H. Baekeland, J. Ind. Eng. Chem. 1 (1909) 149; U.S. 942699 (1909), C. A. 4 (1910) 680
F. Raschig, Angew. Chem. 25 (1912) 1945, C. Ellis: The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publishing Corp. 1935, Vol. I, S. 277 ff
- ³ R. Wegler u. H. Herlinger in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 320
- ⁴ W. Smith, J. Soc. Chem. Ind. London 20 (1901) 1075
U. S. 1 108 329 (1914), M. J. Callahan, C. A. 8 (1914) 3506
C. Ellis, The Chemistry of Synthetic Resins, Reinhold Publishing Corp., Vol. II, 1935, S. 862 ff
- ⁵ E. Müller in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 30
- ⁶ Ullmanns Encyklopädie d. Technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1977, Bd. 13, S. 631
G. Spielberger in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1963, Bd. XIV/2, S. 594
E. R. Bertozzi, Rubber Chem. Technol. 41 (1968) 114
Ger. Offen. 2103434 (1970), Thiokol Chemical, Erf.: G. F. Bulbenko; C. A. 76 (1972) 86578
Ger. Offen. 2526603 (1975) Rütgerswerke AG, Erf.: L. Hockenberger, M. Soyka u. W. Gerhard; C. A. 86 (1977) 74643
U. S. 3991039 (1975) Products Research and Chem. Corp., Erf.: E. J. Gunter u. M. B. Young; C. A. 86 (1977) 56578
- ⁷ C. L. Kehr, W. R. Wszolek, Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap. 33 (1973), 295
C. R. Morgan, F. Magnotta, A. D. Ketley, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15 (1977) 627
Ger. Offen. 1906002 (1968), Goodrich, Erf.: W. J. McCarthy; C. A. 72 (1970) 13388
- ⁸ U. S. 3966794 (1972), Grace, Erf.: D. W. Larsen; C. A. 85 (1976) 124946

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

- ⁹ W. Noll, Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie, Weinheim 1960; Ullmanns Encyklopädie d. Techn. Chemie, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, Bd. 15, S. 787
- ¹⁰ F. Lohse, R. Schmid, *Chimia* **28** (1974) 576; H. Batzer, F. Lohse, *Kunststoffe* **66** (1976) 637
- ¹¹ A. A. Berlin, *Plaste Kautsch.* **18** (1971) 563; Ger. Offen. 2734412 (1976), Ciba-Geigy, Erf.: A. Fritz, B. L. Dunn
- ¹² D. L. Schmidt, H. B. Smith u. W. E. Broxterman, *J. Paint Technol.* **46** (1974) 41, Nr. 588 U. S. 3767622 (1969), Dow Chemical, Erf.: M. J. Hatch, D. L. Schmidt, H. B. Smith U. S. 3749738 (1969), Dow Chemical, Erf.: M. J. Hatch, D. L. Schmidt, H. B. Smith
- ¹³ Fr. 1461442 (1964), Grace, Erf.: B. Grushkin; C. A. **67** (1967) 12243
- ¹⁴ S. F. Reed, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **15** (1974) 46; D. M. French, *Rubber Chem. Technol.* **42** (1969) 71; R. J. Ambrose, W. L. Hergenrother, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **15** (1974) 185; C. Pinazzi, G. Legeay u. J.-C. Brosse, *Makromol. Chem.* **176** (1975) 1307, 2509; J. Brossas, G. Clouet, *Makromol. Chem.* **175** (1974) 3067; M. Morton, L. J. Fetters, J. Inomata, D. C. Rubio u. R. N. Young, *Rubber Chem. Technol.* **49** (1976) 303; K. Ono, R. Nishimura, *Int. Polym. Sci. Technol.* **2** (1975) 11, T 33; A. S. Lykin, E. W. Saltanowa u. I. M. Tunkel, *Kauch. Rezina* **8** (1976) 10; R. F. Hoffmann, R. H. Gobran, *Rubber Chem. Technol.* **46** (1973) 139; A. R. Siebert, *J. Elastomers Plast.* **8** (1976) 177; J. F. Coleman, *J. Elastomers Plast.* **8** (1976) 185; T. P. Dolezal, H. A. Pfisterer, J. M. Whate, *Rubber Age* (N. Y.) **194** (1972) 37; H. Singer, *Plaste Kautsch.* **22** (1975) 404; L. Weber, J. Stricker, C. Roth, *Plaste Kautsch.* **23** (1976) 790
- ¹⁵ D. Dieterich, S. Petersen, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **27** (1974) 467; K. C. Frisch, J. A. Dieter, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **4** (1975) 1; K. Uhlig, J. Kohorst, *Kunststoffe* **66** (1976) 616
- ¹⁶ R. Becker, H. U. Schimpfle, *Plaste Kautsch.* **22** (1975) 15
- ¹⁷ S. Petersen in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart 1952, Bd. VII, S. 129; W. J. Farrissey, *J. Elastomers Plast.* **7** (1975) 285
- ¹⁸ D. Dieterich, W. Keberle, H. Witt, *Angew. Chem.* **82** (1970) 53; D. Dieterich, H. Reiff, *Angew. Makromol. Chem.* **26** (1972) 85
- ¹⁹ K. C. Frisch, L. P. Ruma, A. J. Mickiewicz, *J. Paint Technol.* **42** (1970) 461; L. H. Pebbles, *Macromolecules* **7** (1974) 872; Y. Chokki, *Makromol. Chem.* **175** (1974) 3425; Th. J. Dearlove, G. A. Campbell, *J. Appl. Polym. Sci.* **21** (1977) 1499
- ²⁰ Ger. Offen. 2424522 (1973), Dow, Erf.: M. W. Sorenson, R. C. Whiteside, R. A. Hickner, C. A. **82** (1975) 141725; W. D. Emmons, A. Mercurio, S. N. Lewis, *Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Pap.* **34** (1974) 731
- ²¹ H. J. Fabris, *Adv. Urethane Sci. Technol.* **3** (1974) 108
- ²² T. L. Smith, *Polym. Eng. Sci.* **17** (1977) 135
- ²³ R. Bonart, *Angew. Makromol. Chem.* **58/59** (1977) 259; H. Hespe, E. Meisert, U. Eisele, L. Morbitzer, W. Goyert, *Kolloid Z. Z. Polym.* **250** (1972) 797
- ²⁴ C. S. Schollenberger, K. Dinbergs, *J. Elastomers Plast.* **7** (1975) 65
- ²⁵ S. H. Metzger jr., D. J. Prepelka, *J. Elastomers Plast.* **8** (1976) 141; H. Wirtz, *Kunststoffe* **60** (1970) 3; H. Wirtz, K. Schulte, *Kunststoffe* **63** (1973) 726

D. Dieterich

- ²⁶ Y. S. Lipatov, Y. Y. Kerchas, V. G. Sinjanskij, N. A. Lipatnikow, Rubber Chem. Technol. **41** (1968) 537
- ²⁷ Ger. 1222669 (1961), Union Carbide, Erf.: P. Stamberger, C. A. **59** (1963) 4132; Ger. 1152536 (1962), Bayer AG, Erf.: W. v. Bonin, H. Piechota, C. A. **59** (1963) 11735; U. S. 3383351 (1961), Union Carbide, Erf.: P. Stamberger; U. S. 3304273 (1963), Union Carbide, Erf.: P. Stamberger, C. A. **66** (1967) 105468; Ger. 1152537 (1962), Bayer AG, Erf.: W. v. Bonin, E. Müller, O. Bayer, C. A. **59** (1963) 11735; Ger. Offen. 2130028 (1971), Bayer AG, Erf.: W. v. Bonin, K. König, C. A. **78** (1973) 72843
- ²⁸ Ger. Offen. 2324134 (1973), Bayer AG, Erf.: K. Wagner, C. A. **82** (1975) 73885; Ger. Offen. 2512385 (1975), Bayer AG, Erf.: K. Wagner, J. Ick, G. Ballé, C. A. **85** (1976) 178515; Ger. Offen. 2514633 (1975), Bayer AG, Erf.: K. Wagner, C. A. **85** (1976) 193658
- ²⁹ Ger. Offen. 1260142 (1963), Bayer AG, Erf.: E. Müller; Ger. Offen. 1168075 (1963), Bayer AG, Erf.: E. Müller, D. Dieterich, C. A. **61** (1964) 788 A; Ger. Offen. 1769869 (1968), Bayer AG, Erf.: E. Müller, W. v. Bonin; Ger. Offen. 2423984 (1974), Bayer AG, Erf.: A. C. Gonzales-Doerner, M. Dahm, C. A. **84** (1976) 60871; Ger. Offen. 2513815 (1975), Bayer AG, Erf.: M. Dieterich, K. König
- ³⁰ F. E. Critchfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, Rubber Chem. Technol. **45** (1972) 1467
- ³¹ H. Mahn, Polym. Age **5** (1974) 195; A. A. R. Sayigh, Adv. Urethane Sci. Technol. **3** (1974) 141; H. E. Reymore jr., P. S. Carleton, R. A. Kolakowski, A. A. R. Sayigh, J. Cell. Plast. **11** (1975) 328; D. Joel, G. Behrendt, Plaste Kautsch. **23** (1976) 162
- ³² W. Brushwell, Farbe Lack **81** (1975) 33; H. Koch, Text. Prax. Int. **32** (1977) 311, 323; H. Träubel, J. Coated Fabr. **5** (1975) 114; W. Kubitza, Plastverarbeiter **26** (1975) 76; W. Kubitza, Farbe Lack **82** (1976) 134; H. Kittel, Adhäsion **83** (1977) 162
- ³³ Ger. Offen. 1097678 (1953) Dupont, Erf.: J. E. Mallonee, C. A. **52** (1958) 19224d; Ger. 1495745 (1963), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, O. Bayer; Ger. Offen. 1964215 (1968), American Cyanamid, Erf.: D. T. Hermann, K. H. Remley, C. A. **73** (1970) 67594; Ger. Offen. 2141807 (1970), 3 M, Erf.: D. Bartizal, C. A. **77** (1972) 6940; Ger. 1282962 (1966), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, H. Witt, C. A. **70** (1969) 29769
- ³⁴ Ger. Offen. 1770068 (1968), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich; Ger. Offen. 1913271 (1969), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, C. A. **74** (1971) 14288; Ger. Offen. 2543091 (1975), Bayer AG, Erf.: W. Wenzel, D. Dieterich, C. A. **87** (1977) 6865
- ³⁵ Ger. Offen. 2045852 (1969), ICI, Erf.: O. Bengtson
- ³⁶ Ger. Offen. 2651059 (1976), Bayer AG, Erf.: F. Straube, G. Lehnert
- ³⁷ Ger. Offen. 1097678 (1953), Dupont, Erf.: J. E. Mallonee; U. S. 3178310 (1962), Dupont Erf.: R. L. Berger, M. A. Youker
- ³⁸ Ger. 1282962 (1966), Bayer AG, Erf.: H. Witt, D. Dieterich; Brit. 1158088 (1967), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, H. Witt, C. A. **71** (1969) 71450; Ger. 2311635 (1973), Erf.: H. Schnöring, B. Klinksiek, C. A. **82** (1975) 4963
- ³⁹ Ger. Offen. 2311712 (1973), Bayer AG, Erf.: H. Schnöring, M. Dahm, G. Pampus, C. A. **75** (1971) 2789
- ⁴⁰ Ger. Offen. 1694081 (1966), Bayer AG, Erf.: H. Träubel, W. Klebert
- ⁴¹ U. S. 2726219 (1951), Dupont, Erf.: F. B. Hill; Ger. Offen. 2319706 (1972), Grace, Erf.: L. L. Wood, K. C. Frisch, C. A. **80** (1974) 121707; Ger. Offen. 2328610 (1972),

Aufbau von Netzwerken aus Präpolymeren

Grace, Erf.: L. L. Wood, K. C. Frisch, C. A. 81 (1974) 110545; Ger. Offen. 2356920 (1973), Grace, Erf.: J. L. Guthrie, C. A. 82 (1975) 5023

⁴² D. Klempner, K. C. Frisch, Adv. Urethane Sci. Technol. 3 (1974) 14

⁴³ Brit. 1186771 (1967), Bayer AG, Erf.: P. J. Hancox, W. Abbotson, J. M. Macnair, F. J. Wallace; Ger. Offen. 2227147 (1972), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, C. A. 81 (1974) 106672; Ger. 2310559 (1973), Bayer AG, Erf.: P. Markusch, D. Dieterich, C. A. 82 (1975) 47218; Ger. Offen. 2325090 (1973), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, P. Markusch, C. A. 82 (1975) 73988; Ger. Offen. 2359607 (1973), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, P. Markusch, W. Dietrich, C. A. 83 (1975) 116022; Ger. Offen. 2512170 (1975), Bayer AG, Erf.: D. Dieterich, M. Dietrich, P. Markusch, C. A. 86 (1977) 6159